

TIN PHOSPHATE-BASED GLASS-CONTAINING CRYSTALLIZABLE COMPOSITION

Publication number: JP2000327369 (A)

Publication date: 2000-11-28

Inventor(s): DOUYA YASUKO; USUI HIROSHI; MANABE TSUNEO; SHIBUYA KOICHI

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **international:** *H01J29/86; C03C8/08; C03C8/18; C03C8/22; C03C8/24; C03C10/00; H01J11/02; H01J29/86; C03C8/00; C03C10/00; H01J11/02; (IPC1-7): C03C8/24; C03C8/08; C03C8/18; C03C8/22; C03C10/00; H01J11/02; H01J29/86*

- **European:**

Application number: JP19990142028 19990521

Priority number(s): JP19990142028 19990521

Abstract of JP 2000327369 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition stably crystallizable when baked, giving high crystallinity. **SOLUTION:** This composition comprises 70-99.99 wt.% of tin phosphate-based glass powder and 0.01-30 wt.% of at least one kind of powder of metaphosphate compound selected from the group consisting of magnesium metaphosphate, calcium metaphosphate, strontium metaphosphate, barium metaphosphate and aluminum metaphosphate. Another preferable version of this composition comprises 40-99 wt.% of tin phosphate-based glass powder and 1-60 wt.% of zinc phosphate-based glass powder containing 26-70 mol% of ZnO.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327369

(P2000-327369A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl.⁷

C 03 C 8/24
8/08
8/18
8/22
10/00

識別記号

F I

C 03 C 8/24
8/08
8/18
8/22
10/00

アーマコート(参考)

4 G 0 6 2
5 C 0 3 2
5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-142028

(22) 出願日

平成11年5月21日 (1999.5.21)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 坪谷 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 白井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物

(57) 【要約】

【課題】 焼成時に安定的に結晶化し、かつ結晶化率の高いリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物の提供。

【解決手段】 リン酸スズ系ガラス粉末70~99.99重量%、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸ストロンチウム、メタリン酸バリウムおよびメタリン酸アルミニウムからなる群から選ばれた1種以上のメタリン酸化合物粉末を0.01~30重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リン酸スズ系ガラス粉末を70～99.99重量%、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸ストロンチウム、メタリン酸バリウムおよびメタリン酸アルミニウムからなる群から選ばれた1種以上のメタリン酸化合物粉末を0.01～30重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物。

【請求項2】ZnOの含有量が0～25モル%であるリン酸スズ系ガラス粉末を40～99重量%、ZnOの含有量が26～70モル%であるリン酸亜鉛系ガラス粉末を1～60重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物。

【請求項3】リン酸スズ系ガラス粉末を95～99.99重量%、鉄粉末を0.01～5重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物。

【請求項4】前記リン酸スズ系ガラス粉末の組成が実質的にモル%表示で、

P ₂ O ₅	25～38%
SnOに換算したスズ酸化物	43～75%
ZnO	0～25%
SiO ₂	0～5%
Al ₂ O ₃	0～5%
B ₂ O ₃	0～10%
MoO ₃	0～5%
In ₂ O ₃	0～5%
WO ₃	0～5%
MgO+CaO+SrO	0～15%

である請求項1、2または3に記載のリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物。

【請求項5】セラミックスフィラーを1～40重量%含有する請求項1、2、3または4に記載のリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、封着用、被覆用、PDP（プラズマディスプレイパネル）リブ形成用、特にブラウン管のパネルとファンネルの封着用に好適なリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ブラウン管のパネルとファンネルの封着用材料として、鉛を含有しない材料が求められている。そのような材料の代表的なものとしてリン酸スズ系ガラスが挙げられる。たとえば、特開平6-183775には、SnO:ZnOのモル比が1:1から5:1の範囲にあるSnO-ZnO-P₂O₅系ガラスが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】SnOを30～70モル%含有するリン酸スズ系ガラス粉末は軟化点が低く、封着用または被覆用として優れた特性を有する材料であ

る。しかし、焼成時に起るガラスの結晶化が不安定であり、ガラスの表層が内部に比べて速く結晶化し、結晶化していないガラスが内部からしみ出し問題になることがある。

【0004】特開平6-183775に開示されているSnO-ZnO-P₂O₅系ガラスは、ZnOを多く含有することによりガラスの安定的な結晶化を図っているが、より高い結晶化率が求められている。本発明は、以上の課題を解決し、焼成時に安定的に結晶化し、かつ結晶化率の高いリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、リン酸スズ系ガラス粉末を70～99.99重量%、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸ストロンチウム、メタリン酸バリウムおよびメタリン酸アルミニウムからなる群から選ばれた1種以上のメタリン酸化合物粉末を0.01～30重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物、を提供する（第1発明）。

【0006】また、本発明は、ZnOの含有量が0～25モル%であるリン酸スズ系ガラス粉末を40～99重量%、ZnOの含有量が26～70モル%であるリン酸亜鉛系ガラス粉末を1～60重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物、を提供する（第2発明）。

【0007】さらに、本発明は、リン酸スズ系ガラス粉末を95～99.99重量%、鉄粉末を0.01～5重量%含有するリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物、を提供する（第3発明）。

【0008】本発明者は、後述する結晶Aを焼成時に析出させることにより結晶化率を高くできることを見出した本発明に至った。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明におけるリン酸スズ系ガラスは、P₂O₅を25モル%以上、SnOに換算したスズ酸化物（以下単にSnOという。）を30モル%以上含有するガラスである。P₂O₅が25モル%未満ではガラス化が困難になる。好ましくは28モル%以上である。SnOが20モル%未満では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは40モル%以上である。

【0010】本発明のリン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物（以下単に本発明の結晶性組成物という。）は、リン酸スズ系ガラス粉末と結晶化促進材を含有する。ここでいう結晶化促進材は、本発明の結晶性組成物を350～550°Cで焼成したときに「結晶A」の析出を促進する作用を有するものである。「結晶A」とは、CuK α 線を用いた粉末X線回折法による回折パターンが、格子間隔dが3.41オングストロームのところに最強の回折ピーク、dが3.84オングストローム、3.70オングストローム、3.25オングストローム、3.11オングストロームのそれぞれのところに小さい回折ピー

クを有する結晶であり、ピロリン酸第一スズまたはそれに類似するリン酸スズ系結晶と考えられる。

【0011】なお、ZnOを含有するリン酸スズ系ガラス粉末を含有する組成物を焼成すると「結晶B」が析出することがある。「結晶B」とは、CuK α 線を用いた粉末X線回折法による回折パターンが、格子間隔dが3.86オングストローム、2.99オングストローム、2.53オングストローム、のそれぞれのところに強い回折ピークを有する結晶であり、亜鉛を含有する結晶と考えられる。

【0012】本発明の結晶性組成物は、焼成時に結晶を安定的に析出する。ここで「結晶を安定的に析出する。」とは、焼成時の結晶化が表層においても内部においてもほぼ同じように進行することをいう。これにより、結晶化していないガラスが内部から大量にしみ出して問題となるおそれがなくなる。また、本発明の結晶性組成物は、焼成時に結晶Aを析出せず結晶Bを析出する組成物に比べて結晶化率が大きく、焼成後の強度は大きい。

【0013】本発明の第1発明の結晶性組成物においては、結晶化促進材として、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸ストロンチウム、メタリン酸バリウムおよびメタリン酸アルミニウムからなる群から選ばれた1種以上のメタリン酸化合物粉末を0.01～3.0重量%含有する。0.01重量%未満ではその効果が小さい。好ましくは3重量%以上、より好ましくは6重量%以上である。3.0重量%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎる。好ましくは2.0重量%以下、より好ましくは1.0重量%以下である。

【0014】本発明の第2発明の結晶性組成物においてはリン酸スズ系ガラス粉末のZnO含有量は0～2.5モル%であり、結晶化促進材として、ZnOの含有量が2.6～7.0モル%であるリン酸亜鉛系ガラス粉末を1～6.0重量%含有する。1重量%未満ではその効果が小さい。好ましくは1.0重量%以上、より好ましくは2.0重量%以上、特に好ましくは3.0重量%以上である。6.0重量%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎる。好ましくは5.0重量%以下、より好ましくは4.0重量%以下である。

【0015】前記リン酸亜鉛系ガラスは、P₂O₅を2.5～5.0モル%、ZnOを3.5～7.0モル%、SnOを0～2.5モル%、それぞれ含有することが好ましい。なお、ガラスの安定性を増す、または、結晶Bの析出を抑制する、などのために、上記成分の他に、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、In₂O₃、WO₃、TiO₂、CuO、MoO₃、MgO、CaO、SrO、BaOなどを含量で1.0モル%まで含有してもよい。

【0016】本発明の第3発明の結晶性組成物においては、結晶化促進材として、鉄粉末を0.01～5重量%含有する。0.01重量%未満ではその効果が小さい。

好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは0.8重量%以上である。5重量%超では焼成時に発泡する。好ましくは3重量%以下、より好ましくは2重量%以下である。

【0017】本発明の結晶性組成物は必須成分としてリン酸スズ系ガラス粉末と上記結晶化促進材とを含有するが、本発明の目的を損なわない範囲で、用途に応じて他の成分を含量で5.0重量%まで含有してもよい。たとえば、熱膨張係数を調整するためにセラミックスフィラーを含有してもよい。前記セラミックスフィラーの、室温から300°Cまでの平均線膨張係数は7.0×10⁻⁷/°C以下であることが好ましく、シリカ、β-ユーリクリップタイト、β-スピジメン、コーディエライト、ジルコン等が挙げられる。セラミックスフィラーの好ましい含有量の範囲は1～4.0重量%である。また、PDPリブ形成に用いられる場合は、酸化チタン、アルミナ、等の白色顔料を含有してもよい。

【0018】本発明におけるリン酸スズ系ガラスの好ましい組成は実質的にモル%表示で、

P ₂ O ₅	2.5～3.8%
SnO	4.3～7.5%
ZnO	0～2.5%
SiO ₂	0～5%
Al ₂ O ₃	0～5%
B ₂ O ₃	0～1.0%
MoO ₃	0～5%
In ₂ O ₃	0～5%
WO ₃	0～5%
MgO+CaO+SrO	0～1.5%

である。以下、上記組成の限定理由を、モル%を単に%と表記して説明する。

【0019】P₂O₅の含有量が2.5%未満では、ガラス化が困難になる。好ましくは2.8%以上、より好ましくは2.9%以上である。3.8%超では耐水性が低下する。好ましくは3.6%以下、より好ましくは3.4%以下である。

【0020】SnOの含有量が4.3%未満では、軟化点が高くなりすぎる。好ましくは4.5%以上、より好ましくは5.0%以上、特に好ましくは6.0%以上である。7.5%超ではガラス化が困難になる。好ましくは7.3%以下、より好ましくは7.0%以下、特に好ましくは6.5%以下である。

【0021】ZnOは必須ではないが、ガラスを安定化するために2.5%まで含有してもよい。2.5%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは1.5%以下、特に好ましくは7%以下である。また、3%以上含有することがより好ましい。

【0022】ZnOを含有する場合、焼成時にピロリン酸亜鉛結晶が析出しにくくするために、SnOの含有量はZnOの含有量の3倍以上にすることが好まし

い。より好ましくは5倍以上である。なお、ピロリン酸亜鉛結晶は室温から100°C程度までの温度範囲で負の熱膨張係数を有し、この結晶が焼成時に析出すると膨張マッチングが困難になるおそれがある。

【O023】ガラスを安定化するために、 SiO_2 を5%まで、 Al_2O_3 を5%まで、 B_2O_3 を10%まで、 MnO_3 を5%まで、 In_2O_3 を5%まで、 WO_3 を5%まで、 MgO 、 CaO 、 SrO を含量で15%まで、それぞれ含有してもよい。

【O024】本発明におけるリン酸スズ系ガラスは実質的に上記成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含量で5モル%まで含有してもよい。たとえば、ガラスを着色するために Fe_2O_3 などを含有してもよいし、 TiO_2 、 CuO 、 AgO_2 、 BaO などを含有してもよい。

【O025】本発明におけるリン酸スズ系ガラスの軟化点は450°C以下であることが好ましい。450°C超では焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。

【O026】本発明の結晶性組成物の焼成温度は400～550°Cであることが好ましい。また、本発明の結晶性組成物は、エチルセルロース、ニトロセルロースなどの樹脂成分と、 α -テルピネオール、酢酸イソアミル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、ブチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルなどの溶剤とを含むビーカーと混練してペースト化して使用してもよい。

【O027】本発明の結晶性組成物は、封着、被覆、PDPリップ形成、等に用いられる。特にブラウン管のパネルとファンネルの封着に好適である。

【O028】

【実施例】表の P_2O_5 ～ ZnO の欄にモル%で記載した組成になるように原料を調合し、石英るつぼに入れて、1200°Cで30分溶解して得られたガラスをステンレス鋼製ローラに流し込みフレーク化したあと、アルミナ製ポールミルで100分間粉碎してリン酸スズ系ガラス粉末を得た。また、モル%で記載した組成が、 P_2O_5 ：30%、 SnO ：20%、 ZnO ：50%、となるように原料を調合し、前記リン酸スズ系ガラス粉末の場合と同様にしてリン酸亜鉛系ガラス粉末を得た。リン酸スズ系ガラス粉末およびリン酸亜鉛系ガラス粉末の軟化点を示差熱分析計(DTA)によって測定した。リン酸亜鉛系ガラス粉末の軟化点は471°Cであった。リン酸スズ系ガラス粉末の軟化点(単位：°C)は表に示す。

【O029】次に、リン酸スズ系ガラス粉末、メタリン酸カルシウム粉末(ラサ工業株式会社製)、メタリン酸

アルミニウム粉末(ラサ工業株式会社製)、リン酸亜鉛系ガラス粉末、鉄粉末、コーディエライト粉末(旭硝子株式会社製)を、表に重量%で記載した割合で混合しリン酸スズ系ガラス含有組成物を得た。得られたリン酸スズ系ガラス含有組成物について、フローボタン径(単位：mm)、熱膨張係数(単位： $\times 10^{-7}/\text{°C}$)、析出結晶、限界排気昇温速度(単位：°C/分)を以下の方法により測定した。例1～4は実施例、例5～6は比較例である。

【O030】フローボタン径：試料粉末3、8gを直径12、7mmの円柱状に加圧成形した成形体をガラス板上に440°Cで35分間の条件で焼成して前記成形体を流動させ、得られたフローボタンの直径を測定する。このフローボタン径は封着する際の流動性の指標であり、16mm以上であることが好ましい。

【O031】熱膨張係数：試料粉末約5gを適當な大きさの棒状に加圧成形し、フローボタン径の測定の場合と同様にして焼成後、直径5mm、長さ15～20mmの円柱状に研磨加工しサンプルを得る。このサンプルについて、熱膨張測定装置(マックサイエンス株式会社製ディラトメーター5000)を用いて昇温速度10°C/分の条件で加熱して伸びを測定し、50～250°Cの平均線膨張係数を算出した。熱膨張係数は $60 \times 10^{-7} \sim 105 \times 10^{-7}/\text{°C}$ であることが好ましい。

【O032】析出結晶：前記フローボタンを粉碎してサンプルとし、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて粉末X線回折法によりこのサンプル中に存在する結晶の種類を調べた。結晶Aは、格子間隔dが3、41オングストロームのところに最強の回折ピーク、dが3、84オングストローム、3、70オングストローム、3、25オングストローム、3、11オングストロームのそれぞれのところに小さい回折ピークを有する。結晶Bは、dが3、86オングストローム、2、99オングストローム、2、53オングストローム、のそれぞれのところに強い回折ピークを有する。例1、5、6において検出されたコーディエライトはリン酸スズ系ガラス組成物中のコーディエライト粉末に起因するものであり、析出結晶ではないと考えられる。

【O033】限界排気昇温速度：29インチブラウン管用のパネルとファンネルを440°Cで封着したガラスバルブを、 10^{-6} Torrまで排気しながら各種昇温速度で320°Cまで昇温し、ガラスバルブが割れる限界の昇温速度を求めた。15°C/分以上であることが好ましい。

【O034】

【表1】

	例1	例2	例3
リン酸スズ系ガラス粉末	84	92	85
P ₂ O ₅	33	30	33
SnO	62	65	62
ZnO	5	5	5
SiO ₂			
ZrO ₂			
軟化点	322	357	322
メタリン酸カルシウム粉末	8		
メタリン酸アルミニウム粉末		8	
リン酸亜鉛系ガラス粉末			35
コーディエライト粉末	8		
フローボタン径	20	18	22
熱膨脹係数	67	118	101
結晶	結晶A コーディエライト	結晶A	結晶A 結晶B
限界排気昇温速度	>15		

【0035】

【表2】

	例4	例6	例6
リン酸スズ系ガラス粉末	99	84	95
P ₂ O ₅	33	33	30
SnO	62	82	44
ZnO	5	5	22
SiO ₂			2
ZrO ₂			2
軟化点	322	322	397
鉄粉末	1		
コーディエライト粉末		16	5
フローボタン径	25	27	19
熱膨脹係数	62	81	85
結晶	結晶A	コーディエライト	結晶B コーディエライト
限界排気昇温速度		10	12

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、400～550°Cでの焼成時に安定的な結晶化が起こり、かつ鉛を含有しない封着用、被覆用、PDPリブ形成用などに適用可能なり

ン酸スズ系ガラス含有結晶性組成物が得られる。特に、ブラウン管のパネルとファンネルの封着に適用すると高い封着強度が得られる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.7
H01J 11/02
29/86

識別記号

F I
H01J 11/02
29/86

(参考)

B
Z

(72) 発明者 洪谷 幸一
東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭
硝子株式会社内

F ターム(参考) 4G062 AA09 AA11 BB01 BB08 BB09
DA03 DB03 DC02 DC03 DD04
DD05 DE02 DE03 DE04 DF01
EA01 EB01 EC01 ED02 ED03
ED04 EE02 EE03 EE04 EF02
EF03 EF04 EG02 FA01 FB01
FC01 FD01 FE05 FE06 FE07
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH06 HH07 HH08 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM08
MM25 NN32 PP09 QQ04
5C032 BB18 BB20
5C040 GF18